

经验交流

高聚物红外光谱分析的试样制备

谢狄霖

陈 忠

(福建省医学科学研究所,福州,350001) (厦门大学化学系,厦门,360005)

摘 要 结合实际工作经验,介绍了高聚物试样红外光谱检测中常用的热压铸膜法、溶解铸膜法、热熔附着法、溶解附着法、热裂解法等试样制备技术。

关键词 高聚物 红外光谱 试样制备

高聚物是红外光谱检测中经常碰到的试样,由于其坚韧性而不适于用常规卤化物压片法来制样。下面结合我们日常的红外光谱检测工作,对高聚物试样制备的方法和经验作一介绍。

1 热压铸膜法

对于低软化温度且不易热降解的高聚物,如聚乙烯、聚丙烯等塑料可采用热压铸膜法来制备试样。将高聚物试样细粒夹在有抛光面的2cm见方,厚约0.5cm的两个不锈钢块之间,置电炉上加热至略高于试样的软化温度,待试样软化后立即移到油压机上加压,冷却后揭下薄膜进行测定。

为了避免试样薄膜粘在金属块表面而难于剥离,我们预先在金属块表面敷以薄铝箔,这类柔软的薄膜易于从冷却后的高聚物膜上剥除。对于软化温度较低的试样,在金属块表面涂抹石蜡油或凡士林也有防粘着的效果,但须对制得的薄膜仔细清洗,以去除残留的石蜡油或凡士林,以免产生干扰。用这种方法制备的聚乙烯、尼布-6等高聚物试样,都能得到相当理想的红外光谱图。

由于高温可能引起高聚物的降解,所以对于软化温度较高的高聚物试样,不宜采用热压法,可以考虑改用溶解铸膜法来制样。

2 溶解铸膜法

将高聚物试样溶解于某种低沸点溶剂中进行铸膜通常可获得优良的光谱。所选溶剂必须是不与试样发生化学反应的,而且挥发后不留下残余物。我们常用的溶剂有氯仿、苯、甲苯、二甲苯、二硫化碳、四氯化碳等,可通过试验选择使用。

溶解铸膜法的具体操作步骤如下:先将高聚物试样切碎浸泡在选定的溶剂中,待溶解后用抽气法使溶剂蒸发,待溶液浓缩至粘稠状时用玻璃棒粘几滴点在玻璃平板上摊薄并蒸发成膜。膜的厚度依试样的种类通过试验调整而定。一般在5~100 μm 之间^[1]。先在室温下进行缓慢蒸发,以免在

铸膜上留下气孔,当铸膜固化时再升高蒸发的温度,以去除残留的溶剂。在溶剂蒸发干之前,可以用玻璃棒将玻璃板上某一侧的溶液摊薄,以得到一厚度渐变的铸膜,从而可选择最合适厚度的部位来记录其红外光谱。而且,这种铸膜的较厚部位还能给揭膜带来方便。只要用刀片先将铸膜较厚处撬起一角后即可将其撕离。对于一些难以从玻璃平板上剥离的试样材料,可选用下述方法处理:

(1) 浸水法:将铸膜用水浸湿,通常会易于使之与玻璃板分离。

(2) 预涂法:在铸膜之前,先在玻璃板上涂以少量洗洁精,随即用脱脂棉擦干,使玻璃板上附着一层极薄的洗洁精,以利于铸膜的剥离^[2]。剥下的铸膜经漂洗、烘干以去除洗洁精的干扰。用该法制得的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、ABS塑料等铸膜,均得到满意的红外光谱图。

(3) 汞槽法:对于一些粘着性极强,难于揭膜的高聚物试样还可采用汞槽法来铸膜。将高聚物浓溶液注入装有汞的小槽体上,然后使溶剂蒸发,在汞的表面形成高聚物薄膜,以易于取出。只是由于汞蒸气有毒,操作应在通风橱中小心进行。

铸膜法除了有揭膜困难的缺点外,还可能由于铸膜引起分子取向和晶形的改变,而且还会使红外光谱出现干涉条纹^[3]。这时若改用将试样直接粘附在溴化钾晶片上的热熔附着法往往能避免上述缺点。

3 热熔附着法

对于低软化点温度的高聚物,采用热熔附着法来制备试样往往可以得到比铸膜法质量更高的红外光谱。

取少量高聚物试样细末洒在液池用溴化钾窗片上,用电烙铁靠近烘烤试样,并轻微施压,缓慢摊薄,使试样形成均匀的薄膜层直接附着在窗片上,薄膜层的厚度可通过试验调整,直至得到满意的光谱。用于加热和摊薄试样的电烙铁的功率不宜太大,一般用25W的即可。将市售烙铁头端部的锥形部分锯掉,然后将余下圆柱体的末端约1cm长的

部分用锉刀锉成厚度约3mm的扁平体,再将扁平体的端部断面锉成斜面,使之与扁平体平成45°角。使用这种改造过的专用烙铁头,可以制作均匀的高聚物附着层。

为了节省昂贵的液池窗片,我们有时使用自己用压模压制的溴化钾小圆片来替代。只要注意控制压片环境的温度、湿度和操作规范,一般也能收到满意的效果。

4 溶解附着法

对于一些软化温度较高,但能找到低沸点溶剂的高聚物试样,也可以采用溶解附着法制样。先将试样置溶剂中浸泡使之溶解,再将溶液挥发,浓缩至粘稠状后用玻璃棒直接点在液池溴化钾窗片上或自己压制的溴化钾小圆片上,摊抹均匀后缓慢加温烘干即可上机测试。如附着层的厚度不适当,可反复试验调整直至满意。由于高聚物附着层是直接粘附在溴化钾基片上进行测试的,这样既免去了揭膜的麻烦,又避免了出现干涉条纹。

5 热裂解法

对于一些既难熔又难溶的高聚物,利用热裂解技术往往可以获得其组分的表征。专用的裂解设备较复杂,一般红外实验室未必具备。我们使用下述简易装置热裂解橡胶等试样,也能获得满意的效果。

找一根细长形试管,取少量高聚物试样置于试管底部,将试管夹在试管架上,管口略向上斜,用酒精灯加热试管

底部的试样,天然橡胶在425~450℃的温度下发生热裂解反应,生成的气态物质在试管口上壁遇冷凝聚成液滴挂在管壁上。用不锈钢小勺将液滴收集起来,涂抹在溴化钾窗片上,摊匀后即可上机检测。试管底留下焦油状残渣,是橡胶制品中的填充料所致。

橡胶试样也可以用邻二氯苯溶解后涂抹附着在溴化钾基片上进行光谱扫描。我们比较了上述两种方法得到的红外光谱,发现两者的基本特征非常相似,这验证了本热裂解法的可靠性。而且,用本热裂解法得到的光谱中橡胶填充物的干扰较少。

作者感谢张水冰女士为本文所做的大量实验工作,感谢福建省自然科学基金会(No.C9910001)和国家中医药管理局(No.2000-J-P-40)的支持!

参考文献

- 1 Miller R. G. 红外光谱学的实验方法. 北京:机械工业出版社, 1985: 355-367
- 2 王宗明等. 实用红外光谱学. 北京:石油工业出版社, 1982: 141
- 3 钟海庆. 红外光谱法入门. 北京:化学工业出版社, 1984: 98
- 4 Harms D L. Analytical Chemistry, 1953, 25 (8): 1140

收稿日期2001-02-19

谢狄霖,男,理学硕士,研究员,福建省医学测试重点实验室主任,主要从事红外光谱和核磁共振等仪器分析技术的研究与应用。

造气氧分析仪在线应用的改进

朱晓伟

(江苏索普集团醋酸厂,镇江,212006)

摘 要 介绍了 Xendos 1900/1902 型氧分析仪在造气分析中遇到的问题及其改进措施。

关键词 哑铃球 扭转力矩 预处理系统 蒸气抽气泵 磁化率

1 简介

我厂一氧化碳车间的6台Xendos 1900/1902型在线氧分析仪(Servomex公司)是用于测量一氧化碳气体中氧含量的。该型氧分析仪基于顺磁性原理,采用两个哑铃形抗磁性玻璃小球作为检测元件,由一石英吊丝将其悬挂于非均匀强磁场中。当含有氧的气体进入检测室时,小球被磁场排斥,形成一扭转力矩,使哑铃球围绕吊丝旋转,从而使

哑铃球上的反射镜偏转。扭转力矩和偏转角的大小与含氧量的关系如下式:

$$F = (X_1 - X_2) V H \quad (1)$$

式中: H ——磁场强度

V ——试验体体积

X_1 ——试验体磁化率

X_2 ——混合气体磁化率